

## <報文>天然黄鉄鉱の半導体的特性(第5報) : 光電導の観測

著者	堀田 浩充
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	33
号	1
ページ	9-14
発行年	1977-09-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32734">http://hdl.handle.net/10097/32734</a>

# 天然黄鉄鉱の半導体的特性 (第5報)

## 光電導の観測

堀 田 浩 充\*

Semiconducting Properties of Natural Pyrite (V) Observation of Photoconduction.  
By Hiromitsu HORITA.

The details of observations of the photoconductive spectra (0.7 to 2.5  $\mu\text{m}$ ) for the natural pyrite crystal are described with some supplements to the experimental results of the previous report. Several sub-peaks have been observed at 77 K near the principal peak of 0.9 eV which is attributed to the interband transition. The sign of  $dE_G/dT$  is determined to be negative from the temperature-variation of the peak.

Photoconductive decay of the natural pyrite crystal has been observed at 77 K with the 2  $\mu\text{s}$  pulsed white light. Three different life times ( $\tau_j$ ) have been derived from the empirical formula,  $V = \sum V_j \exp(-t/\tau_j)$ , which applies to the observed decay curve. Their values of  $\tau_j$  are about 80  $\mu\text{s}$ , 5 ms and 65 ms, respectively.

(Received June 6, 1977)

### 1. 序 言

前報<sup>1)</sup>において、天然黄鉄鉱の光学的遷移の観測結果を報告したが、光電導の実験方法に関する部分は後報で報告する予定であることを述べた。当報ではまずこの部分に関する報告を述べ、実験結果に二、三の追補を述べる。一方、黄鉄鉱の光電導電子の寿命に関する報告はまだない。当報告では次に光電導減衰曲線の観測法と観測結果およびその結果求められた光電子の寿命に関して述べる。

### 2. 試料および実験方法

光電導スペクトルおよび光電導減衰曲線の測定に供した試料は第1報以来記述してきた仙人鉱山産のn型黄鉄鉱単結晶である<sup>2)</sup>。結晶方位をX線回折法により決定した後、 $\langle 100 \rangle$ 方向に細長い薄い直方体に成形した結晶の表面にアルミナ (約  $1/4 \mu\text{m}$ ) で仕上げ研磨を行った。エッチングを酢酸と過塩素酸の混合水溶液で数分間行った。電極部分となる表面を荒削りした後、金又はアルミニウムを蒸着して電極となし、オーミックコンタクトのえられた試料を測定用試料に供した。試料の寸法は長さ  $l \cong 3 \sim 5 \text{ mm}$ , 幅  $w \cong 1 \sim 2 \text{ mm}$ , 厚さ  $d \cong 0.1 \text{ mm}$  である。試料の記号と番号は前報 (第4報)<sup>1)</sup> で記されている方法により表されている (SE

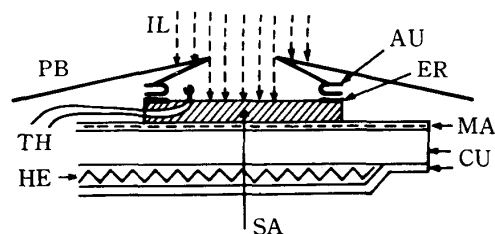


Fig. 1 Side view of sample and its holders. SA: Sample, IL: Incident light (monochromatic beam chopped to 300 Hz for spectral measurement and white pulse beam for decay curve measurement), PB: Phosphor bronze plate for current supply, sample holder and light interception, AU: Au-foil, ER: Electrode evaporated with Au or Al-metals, MA: Mica insulator, CU: Cu-plate for making temperature steady, HE: Heater, TH: Thermocouple.

選鉱製錬研究所報告 第733号 日本物理学会 1973年秋の分科会, 同第29回年会 (1974年秋) にて講演

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 堀田浩充: 選研彙, **30** (1974), 99.

2) 堀田浩充, 和田正美: 選研彙, **28** (1972), 14.

は仙人鉾山産黄鉄鉱)。

光電導スペクトルと減衰曲線を測定するための試料の固定方法を側面略図により Fig. 1 に示した。光電導スペクトルの測定法の概要を Fig. 2 で示した。光源から発した光線は、レンズ  $L_1$  により

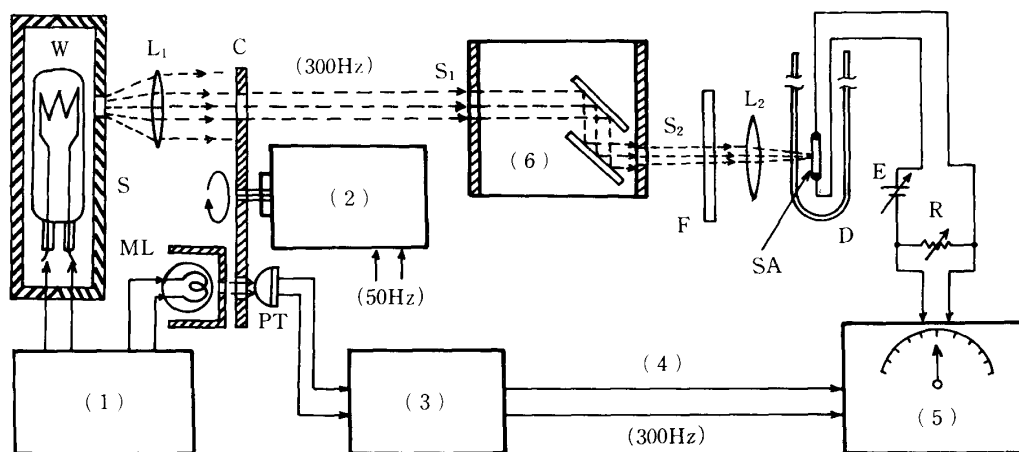


Fig. 2 Arrangement of apparatuses for observing photoconductive spectrum. (1) Stabilized DC supply, (2) Cynchronous motor, (3) Amplifier, (4) Reference signal chopped to 300 Hz, (5) Lock-In amplifier, (6) Monochromator, W: Tungsten lamp, S: Shading box, ML: Mini lamp, PT: Phototransistor,  $L_1$  &  $L_2$ : Convex lenses, C: Chopper (Rotatory disk),  $S_1$  &  $S_2$ : Slit windows, F: Light filter, D: Coolant dewar.

平行光線に近づけられ、チョッパー板 C により 300 Hz にチョッパーされ、モノクロメーターにより単色化され、適当なフィルターにより 2 次散乱光を除去され、レンズ  $L_2$  により集光された後、試料に照射される。チョッパー板 C により照射光と同時にチョッパーされた別の光線により 300 Hz の同期信号がつくられロックイン増幅器へ送られる。試料は液体窒素および液体ヘリウム温度で測定するためマホービン中におかれている。光照射による電流変化は試料と直列に接続された抵抗 R の両端の電圧変化をロックイン増幅器で読みとることにより測定される。抵抗 R の大きさを、試料の抵抗値を  $r$ 、増幅器の入力抵抗を  $Z$  と記せば、およそ  $r \ll R \ll Z$  となるように選定した。光源にはタングステン電球を、その電源には直流安定化電源を使用した。光源の最高温度を色温度計により測定した。観測装置の中で、モノクロメーター（島津ボシュロム回折格子形）、フィルター（東芝色ガラスフィルター）、ロックイン増幅器（エヌエフ LI-572 型）、色温度計（千野 M 760 型）等を東北大学理学部より借用した。

光電導減衰曲線の測定法を Fig. 3 で示した。ストロボスコップのクセノン放電管の閃光時間は約

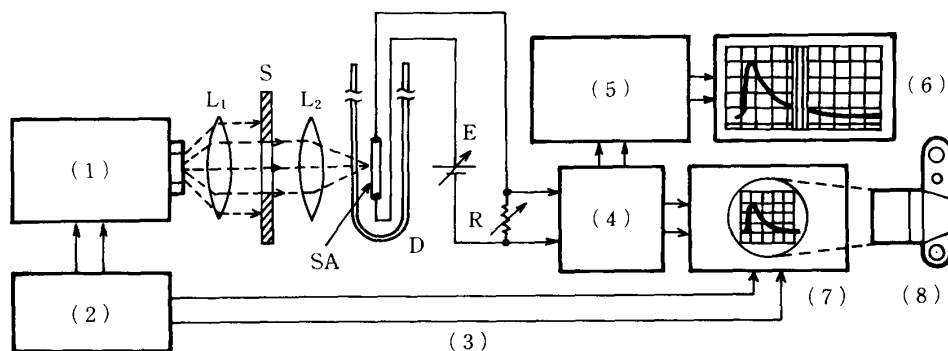


Fig. 3 Arrangement of apparatuses for observing photoconductive decay curve. (1) & (2) Stroboscope: (1) Xe flash lamp and (2) Oscillator, (3) Trigger, (4) Preamplifier, (5) Boxcar integrator, (6) Recorder, (7) Oscilloscope, (8) Camera, SA: Sample,  $L_1$  &  $L_2$ : Convex lenses, S: Slit window, D: Coolant dewar.

$2\mu\text{s}$  であり, 繰り返し周波数を  $2\text{Hz}$  とした. レンズ  $L_1$  と  $L_2$  により集光された白色光が試料に入射される. 光照射による電流変化は試料に直列に接続された抵抗  $R$  の両端の電圧変化をシンクロスコープ又はボックスカー積分器により観測することにより測定される. 電流変化は小さく, 前置増幅器を使用した. 抵抗  $R$  の大きさをスペクトル測定の場合と同様  $r \ll R \ll Z$  となるように選定した. 観測装置の中で, ストロボスコープ(菅原 MS-220 型), ボックスカー積分器(エヌエフ BX-530 型), 前置差動増幅器(岩崎通信 HP-601 型)等を東北大学理学部より借用した.

### 3. 測定結果と考察

観測した光電導スペクトルを全て光源のスペクトル強度分布で補正した後スペクトルの測定値とした. 光源の温度  $T$  のとき波長  $\lambda$  に対するスペクトル強度(Plank 軸射エネルギー)  $J(\lambda)$  は次式で与えられる.

$$J(\lambda) = C_1 / \lambda^5 \{ \exp(C_2 / \lambda T) - 1 \}$$

ここで, 定数  $C_1$ ,  $C_2$  は P. Moon<sup>3)</sup>による値である. 計算結果は Fig. 4 に示される. 光源のタングステン電球の色温度の値をそのまま黒体軸射の温度の近似値として採用した<sup>4)</sup>. 集光レンズやマホービンのガラスによる光吸収は必要とする波長範囲では補正すべきスペクトル強度分布に対し殆んど影響を与えない.

黄鉄鉱の  $77\text{K}$  における光電導スペクトルの測定結果の例を Fig. 5 に示した. 試料によりわずかつつピークを与えるエネルギー値が異っているが, 約  $0.9\text{eV}$  付近に顕著なピークがみら

れる. このことは, 前報<sup>1)</sup>でも述べたごとく, 伝導帯と価電子帯の間隔が  $77\text{K}$  で約  $0.9\text{eV}$  であることを示している. さらに, 約  $1.0\text{eV}$  付近にも小さなピークがみられる. さらに,  $1.4 \sim 1.6\text{eV}$  付近にみられるピークは前報で示した光反射スペクトル(第4報第6図)の約  $1.7\text{eV}$  付近のピークに対応すると考えられる. しかし, これらのピークがどのような遷移の現れであるか, その詳細に関しては現在の処明らかではない.  $0.8\text{eV}$  より小さいエネルギー領域でのスペクトルに関しては装置の感度が不十分であったために信頼できる結果はまだえられていない. 第1報でも述べたように, 抵抗率の温度変化から見積られたバンド間隔  $E_g$  は測定者によりかなり異っている<sup>2)</sup>. 光電導スペクトルに見られる約  $1\text{eV}$  以下の種々のピークがこのことと何らかの関連性があるか否かの問題は現在の処明らかではないが, 今後興味ある問題であろう.

バンド間遷移に関して温度依存性を観測する目的で  $4.2\text{K}$  における光電導スペクトルを測定した結果を  $77\text{K}$  における測定結果とともに前報(第4報)第10図に示した. 明らかに低温になるとピークは高エネルギー側に移行している. すなわち, バンド間隔の温度係数は負である ( $\partial E_g / \partial T$

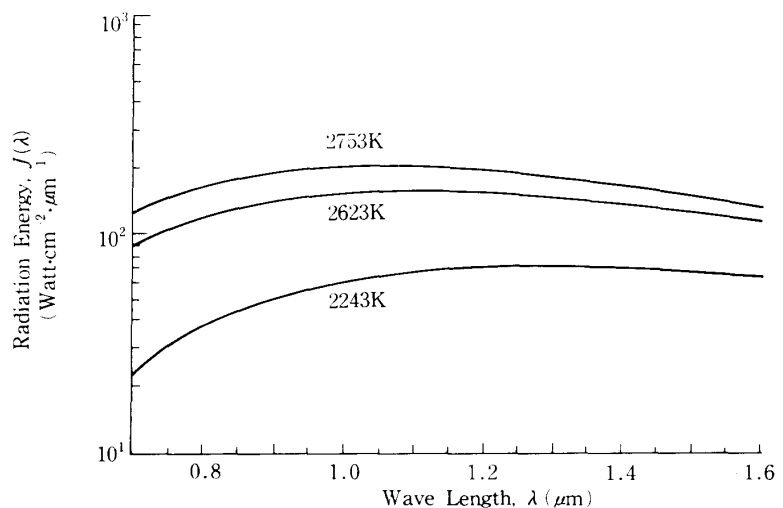


Fig. 4 Spectral distribution for Plankian radiation. Plank's equation:  $J(\lambda) = C_1 / \lambda^5 \{ \exp(C_2 / \lambda T) - 1 \}$ , where  $T$  is light source temperature,  $C_1 = 36970$  and  $C_2 = 14320$ .<sup>3)</sup>

3) P. Moon: J. Opt. Soc. Am., **38** (1948), 291.

4) 塩谷繁雄他: 光学的測定(昭和42年), 第7章, 朝倉書店.

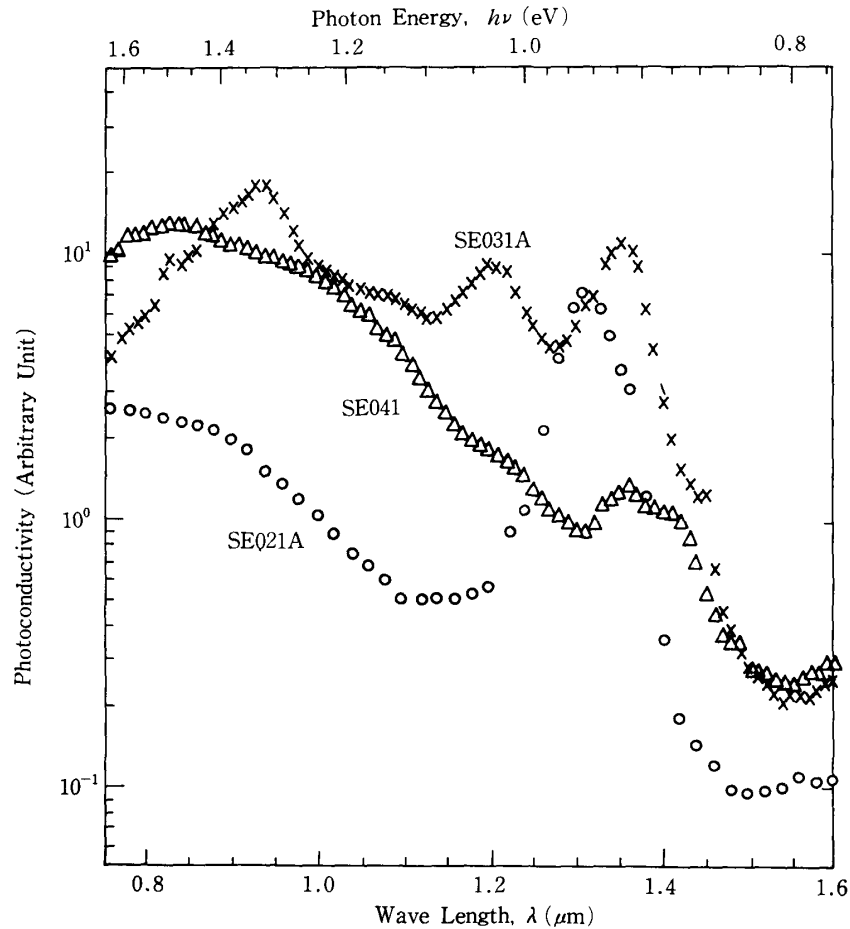


Fig. 5 Observed spectra of photoconductivity at 77 K.

<0). この温度係数が負である半導体には Ge, Si, CdS, GaP, ZnS 等があり, 正である半導体には PbS, PbTe, PbSe 等がある<sup>5)</sup>. ただし, PbS のこの係数が正であることに関しては, 温度

上昇による S の蒸発がその原因であると考えられている<sup>5)</sup>. 室温での光電導に関しては, 本研究に供した試料では出力信号が小さく, 信頼できる観測結果はまだえられていない.

光電導減衰曲線の白色光による観測結果を Fig. 6 に示した. Fig. 6 の結果から, 光電導パルス電圧を縦軸に log 目盛としてプロットした結果を Fig. 7 に示した. Fig. 7 をみれば, 3 種類の減衰曲線, すなわち, 3 種類の寿命  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  のあることがわかる (ただし  $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$  とする)\*. この曲線は

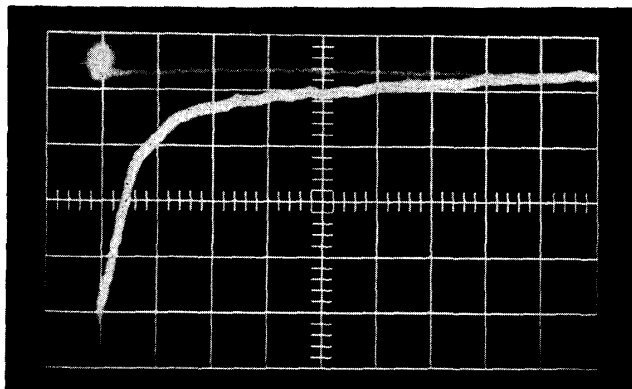


Fig. 6 Photoconductive decay curve observed at 77 K. sample: SE021A, vertical: 0.3 V/div, horizontal: 10 ms/div.

5) H.J. Hrostowski: *Semiconductors*, ed. N.B. Hannay, (1959), Chap. 10, Reinhold Pub. A.R. Hutson: *ibid.* Chap. 13.

\*  $\tau_1$  の存在は, Fig. 6 の写真では明らかではないが, Fig. 7 に明示されている. Fig. 6 の水平な輝線は  $\tau_3$  を有するパルスの裾である.

$$E = \sum E_j = \sum \varepsilon_j e^{-t/\tau_j}$$

と表される．ここで， $E$  は時間  $t$  における電圧で， $\varepsilon_j$  は定数（電圧）である．実験結果から上式の定数を定めて， $\tau_2 = 4.75 \pm 0.08$  ms,  $\tau_3 = 66.5 \pm 1.4$  ms がえられた\*． $\tau_1$  に関しては今回の実験結果の精度からは信頼できる結果はえられなかったが，以前の測定<sup>6)</sup>では， $\tau_1 \cong 80 \mu\text{s}$  がえられている．上式にこれらの定数を代入すれば，

$$E = 0.119 e^{-t/0.08} + 0.662 e^{-t/4.75} + 0.219 e^{-t/66.5}$$

と表される．ここで  $E$  の最高値を 1 (Volt) とし， $t$  の単位を ms としてある．試料 SE 201 以外の SE 試料による実験からもほぼ同様な結果がえられた．これらの寿命がいかなる光遷移に，すなわち，どのような準位に対応しているかは，単色光による実験結果から判断されねばならないが，今回の実験では単色光による光電導は小さくて信頼できる結果はまだえられていない．

今回の光電導に関する基礎的実験は黄鉄鉱の光電効果を利用した有効利用を目標として行われたが，光電効果は小さく，特に室温では小さく満足できる結果をえていない．今後の研究課題としては，電気伝導の研究の場合と同様，不純物の少ない結晶性の良好な試料による基礎的実験を行ってみる必要がある．同時に，熱処理，雰囲気による処理などにより黄鉄鉱の結晶不整の除去が重要な課題となる．半導体的性質を有する鉱物の浮遊性の光照射による制御に関してはすでに C. Guarnaschelli<sup>7)</sup>により報告されている．放射線による制御に関しては Plaksin らによる報告のあることもすでに第 1 報<sup>2)</sup>で述べた．格子不整の多い結晶と少い結晶とでは光電子の寿命は異なるであろうが，電子正孔対の再結合の機構に関して知ることは現在の処困難である．しかし，固体中より表面での再結合性が浮遊性により大きく影響を与えることは考えられる．太陽電池に関しては，バンド間隔  $E_G \cong 1.5$  eV 附近にある半導体が最も適しているが<sup>8)</sup>，実用的には材料の耐久性と経済性との要素が加わりシリコン ( $E_G = 1.1$  eV) が最も実用化されている<sup>9)</sup>．黄鉄鉱では光学的に  $E_G \cong 0.9$  eV であるから最大効率 15% 程度と予想されるが<sup>8)</sup>，この研究に関しても黄鉄鉱中の結晶不整の制御が重要な課題となると考えられる．

#### 4. 総 括

天然黄鉄鉱単結晶の光電導スペクトルと光電導減衰曲線との観測方法と観測結果を述べた．光電導スペクトルは液体窒素以下の温度で観測され，0.9 eV 附近に顕著なピークがみられ，このピークはバンド間遷移に帰せられた．準位関係は明らかではないがその他のピークも観測された．光電導減衰曲線が液体窒素温度で観測された．再結合機構は明らかではないが寿命には 3 種類が確認され，それらは  $\tau_1 \cong 80 \mu\text{s}$ ， $\tau_2 \cong 5$  ms， $\tau_3 \cong 65$  ms であった．さらに詳しい解析 および 有効利用の研究のためには，格子不整を除去した（僅少化した）単結晶による基礎的研究が望まれる．

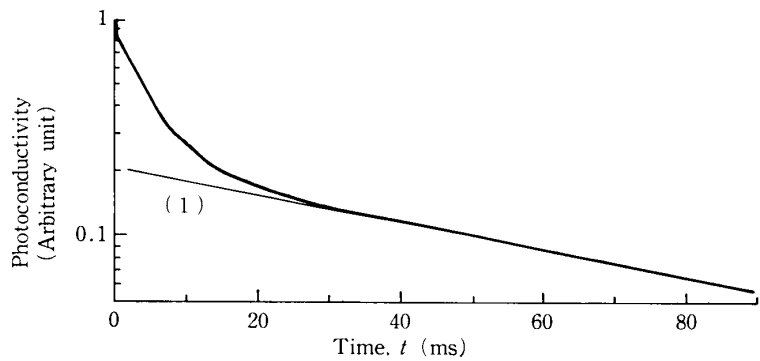


Fig. 7 Photoconductive decay curve expressed in logarithmic ordinate (transformed from Fig. 6).  $\tau_3$  is evaluated from line (1).

\*  $\tau_3$  は  $E = E_3 = \varepsilon_3 e^{-t/\tau_3}$ ， $\tau_2$  は  $E_3$  の値を用いて  $E - E_3 = \varepsilon_2 e^{-t/\tau_2}$  より求められる．ここで  $E$  は実測値である．

6) 堀田浩充，鈴木 孝：日本物理学会 1973 年秋の分科会，予稿集 2 (物性 A) 22aH12.

7) C. Guarnaschelli: Soc. Min. Eng. AIME. Trans. **247** (1970), 324.

8) J.I. Pankove: *Optical Processes in Semiconductors* (1971), Prentice-Hall Inc.

9) 林 裕久：日経エレクトロニクス，**83** (1974)，50.

## 謝 辞

実験上の援助と討論に御尽力下さった東北大学理学部鈴木孝博士に感謝の意を表します。また、本報告を書くに  
当り有益な助言をいただいた当研究所工学博士八嶋三郎教授に感謝の意を表します。